

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-115591

(43)Date of publication of application : 06.05.1998

(51)Int.Cl.

G01N 21/78

G01N 31/00

G01N 31/22

(21)Application number : 08-270000

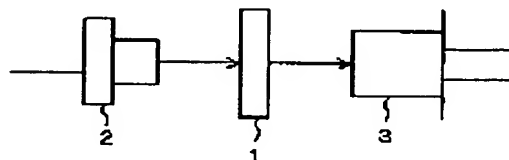
(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 11.10.1996

(72)Inventor : MARUO YOKO
TANAKA TORU
MATSUMOTO SHIRO
HAYASHI TAKAYOSHI
OYAMA TAKASHI**(54) NITROGEN DIOXIDE GAS SENSING ELEMENT, AND SENSING METHOD AND APPARATUS****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nitrogen dioxide sensing element which is easy to manufacture and can safely and easily sense nitrogen dioxide gas by providing a thin film including biphenyl diamine derivative on a substrate.

SOLUTION: Biphenyl diamine derivative or its mixture is solved into water or organic solvent and deposited on a substrate such as porous glass to prepare a gas sensing element 1. A xenon lamp and a filter for example are used as a light emitting element 2, while a photodiode for example is used as a light receiving element 3. Reaction occurs selectively between the biphenyl diamine derivative of the gas sensing element 1 and nitrogen dioxide, thereby producing a colored product. If a calibration curve of coloring concentration of a sensing body at a known nitrogen dioxide concentration has been prepared, measurement results can be checked from this and a nitrogen dioxide concentration can be determined. In this manner, the nitrogen dioxide concentration in an unknown atmosphere can be easily and safely measured.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 17.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.02.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-115591

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 1 N 21/78

G 0 1 N 21/78

Z

31/00

31/00

H

31/22

1 2 1

31/22

1 2 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平8-270000

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 10月11日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72) 発明者 丸尾 容子

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72) 発明者 田中 融

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72) 発明者 松元 史朗

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外 2 名)

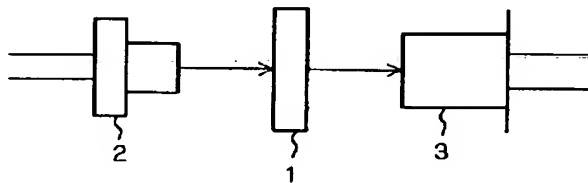
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化窒素ガス検知素子および検知方法および検知装置

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、二酸化窒素ガスを安全かつ簡易に検知する二酸化窒素ガス検知素子および検知方法および検知装置を提供することにある。

【解決手段】本発明は、発光素子2、受光素子3、およびガス検知素子1からなる二酸化窒素ガス検知装置において、該ガス検知素子1が光学的に透明な支持体上にビフェニルジアミン誘導体を含む薄膜を持ち、かつ該ガス検知素子1が発光素子2から受光素子3に至る経路上に設置されていることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 二酸化窒素ガスを検知する素子であって、支持体上にビフェニルジアミン誘導体を含む薄膜を設けたことを特徴とする二酸化窒素ガス検知素子。

【請求項2】 請求項1記載の二酸化窒素ガス検知素子において、前記支持体が多孔質体であることを特徴とする二酸化窒素ガス検知素子。

【請求項3】 請求項1記載の二酸化窒素ガス検知素子において、前記ビフェニルジアミン誘導体がジフェニルベンジジンであることを特徴とする二酸化窒素ガス検知素子。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の二酸化窒素ガス検知素子を用いた二酸化窒素ガス検知方法であって、該二酸化窒素ガス検知素子と二酸化窒素ガスの接触により生じる薄膜の非可逆的な色変化を測定し、二酸化窒素ガスを検知することを特徴とする二酸化窒素ガス検知方法。

【請求項5】 発光素子、受光素子、およびガス検知素子からなる二酸化窒素ガス検知装置において、該ガス検知素子が光学的に透明な支持体上にビフェニルジアミン誘導体を含む薄膜を持ち、かつ該ガス検知素子が発光素子から受光素子に至る経路上に設置されていることを特徴とする二酸化窒素ガス検知装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機色素分子を感ガス体として用いた二酸化窒素ガス検知素子、この二酸化窒素ガス検知素子を用いた二酸化窒素ガス検知方法、および前記二酸化窒素ガス検知素子を具備する光学式二酸化窒素ガス検知装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車の排ガス中に含まれる酸化窒素ガスや工場の排煙中に含まれる酸化窒素ガスなどが公害の一因として社会問題化しており、わが国においてはそれぞれについて環境基準が設定されている。環境基準に定められている測定方法はいずれも自動測定法であり、それらの方法によって地域環境中の二酸化窒素などが大気監視局で常時監視されている。また、常時監視局での測定その他、地域の有害ガス濃度の分布調査、地域環境影響評価を行う場合の事前および追跡調査等の大気汚染調査が各地において行われている。その場合用いられる測定法としては、自動測定法では莫大な経費がかかり電源や設置場所の確保が必要であるので、永久的な局での測定その他は通常簡易測定法による有害ガスの測定が行われている。

【0003】特に窒素酸化物は固定発生源以外に喫煙、厨房や排気暖房機、自動車等の人の生活の場や、それにきわめて近い場所で発生し、人が暴露されている。従って二酸化窒素は人への影響の立場から個人暴露モニタリング、生活環境や労働環境における汚染状態の把握が必

要であると考えられてきている。そこで、簡便かつ安価な酸化窒素濃度検知方法が要求されるようになってきている。

【0004】従来の酸化窒素ガス濃度検知方法としては、ケミルミネッセンス法や検知管法などがあるが、特殊な装置や器具を使用するため、簡便かつ安価にという要求に応えることができなかった。

【0005】また受動式サンプラーを用いる簡易測定法としては、トリエタノールアミンバッチ法がある。この方法では、二酸化窒素吸収効率が高いトリエタノールアミンをモレキュラシーブにしみこませたものを長時間二酸化窒素雰囲気中に暴露させる。分析時にモレキュラシーブを水で洗って、二酸化窒素を吸収したトリエタノールアミンを洗い出し、発色試薬のスルファニルアミドとN-(1-ナフチル)エチレンジアミン二塩酸塩の混合溶液を加えて、吸光光度法で二酸化窒素を定量している。この方法は、ガス捕集後に発色反応を起こさせるため、特殊な試薬が必要かつその場での測定が困難であるという問題がある。

【0006】さらにフタロシアニンなどを用いる電気化学的な簡易測定法があるが、感度がppm台で、環境中の二酸化窒素濃度を測定するには十分な感度でないという問題点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の事情に鑑みてなされたもので、その目的は、製造、測定両面において簡易であり、かつ小型の二酸化窒素ガス検知素子を提供することにある。本発明の他の目的は、二酸化窒素ガスを安全かつ簡易に検知する二酸化窒素ガス検知方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、二酸化窒素ガスを安全かつ簡易に検知する二酸化窒素ガス検知装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は、二酸化窒素ガスを検知する素子であって、支持体上にビフェニルジアミン誘導体を含む薄膜を設けたことを特徴とするものである。

【0009】また本発明は、前記二酸化窒素ガス検知素子において、前記支持体が多孔質体であることを特徴とするものである。また本発明は、前記二酸化窒素ガス検知素子において、前記ビフェニルジアミン誘導体がジフェニルベンジジンであることを特徴とするものである。

【0010】また本発明は、前記各二酸化窒素ガス検知素子を用いた二酸化窒素ガス検知方法であって、該二酸化窒素ガス検知素子と二酸化窒素ガスの接触により生じる薄膜の非可逆的な色変化を測定し、二酸化窒素ガスを検知することを特徴とする。

【0011】また本発明は、発光素子、受光素子、およびガス検知素子からなる二酸化窒素ガス検知装置において、該ガス検知素子が光学的に透明な支持体上にビフェ

ニルジアミン誘導体を含む薄膜を持ち、かつ該ガス検知素子が発光素子から受光素子に至る経路上に設置されていることを特徴とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】以下図面を参照して本発明の実施の形態例を詳細に説明する。本発明の第1の実施形態例は、二酸化窒素ガスを検知する素子であって、支持体上にビフェニルジアミン誘導体を含む薄膜を設けた二酸化窒素ガス検知素子である。

【0013】本発明の第2の実施形態例は、二酸化窒素ガスを検知する素子であって、多孔質体よりなる支持体上にビフェニルジアミン誘導体を含む薄膜を設けた二酸化窒素ガス検知素子である。

【0014】本発明の第3の実施形態例は、二酸化窒素ガスを検知する素子であって、支持体上にジフェニルベンジジンよりなるビフェニルジアミン誘導体を含む薄膜を設けた二酸化窒素ガス検知素子である。

【0015】本発明の第4の実施形態例は、本発明の第1、2又は3の実施形態例の二酸化窒素ガス検知素子を用いた二酸化窒素ガス検知方法であって、該二酸化窒素ガス検知素子と二酸化窒素ガスの接触により生じる薄膜の非可逆的な色変化を測定し、二酸化窒素ガスを検知する二酸化窒素ガス検知方法である。

【0016】本発明の第5の実施形態例は、発光素子、受光素子、およびガス検知素子からなる二酸化窒素ガス検知装置において、該ガス検知素子が光学的に透明な支持体上にビフェニルジアミン誘導体を含む薄膜を持ち、かつ該ガス検知素子が発光素子から受光素子に至る経路上に設置されている二酸化窒素ガス検知装置である。

【0017】即ち、前記のような従来の状況に鑑み、本発明者らは鋭意検討を行った結果、ビフェニルジアミン誘導体と二酸化窒素ガスの間で選択的に反応が起り、着色生成物を形成し、これをガス検知素子に用いることにより、前記目的を達成できることを見だし本発明を完成するに至った。

【0018】ビフェニルジアミン誘導体の例としては以下のものが挙げられる。3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、ジフェニルベンジジン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルオキシビフェニル、1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジアミン、3, 8-ジアミノ-5, 3-ジエチルメチルアンモニオプロピル-6-フェニルフェナントロリジニウム二沃化物、エチジウム臭化物、3, 8-ジアミノ-5-メチル-6-フェニルフェナントロリジニウム臭化物、等がある。

【0019】これらビフェニルジアミン誘導体の中で、例えばジフェニルベンジジンのように対称位置にアミン基を有するビフェニルジアミン誘導体が好適である。使用される支持体としては、ガラス、石英、高分子フィルム、多孔質ガラス、多孔質高分子フィルムなどの透明性

のものが挙げられる。これらの支持体の形状は板状のものでファイバー状のものでよいが着色反応の着色領域の透過性に優れることが必須の条件である。

【0020】支持体上に形成される薄膜は、上記に示されたジアミン誘導体単独からなるものでもよいし、あるいは、適当な材料との混合物からなるものでもよい。本発明によれば、多孔質ガラスなどの支持体上にビフェニルジアミン誘導体もしくはその混合物を水もしくは有機溶媒（アルコール類、ケトン類、芳香族溶剤、石油系溶剤など）に溶解させ、上記支持体上に付着させることによりガス検知素子を作製できる。もしくはビフェニルジアミン誘導体もしくはその混合物溶液を支持体中に含浸させ、その後溶媒を除去することによりガス検知素子を作製できる。これらガス検知素子においては二酸化窒素との反応後に現れる着色物質の着色の波長領域に吸収を持たないことが必須条件となる。

【0021】支持体上にジアミン誘導体もしくはその混合物を付着するには一般に使用されている方法、例えば、スピンコート法、ドクターブレードによる方法などを用いることができる。

【0022】また二酸化窒素ガス検出方法に使用される発光素子としては各種LEDや水銀ランプなどの多光色光源とフィルターの組み合わせを用いることができる。また検出素子としても半導体フォトダイオードを用いることができ、これらを用いることにより検出装置の小型化が図れる。

【0023】以上述べたような二酸化窒素ガス検知素子を使用する場合は、既知の酸化窒素濃度の元で、検知体の着色濃度の検量線をつくっておき、これをもとにして、実際の測定結果を照合することにより二酸化窒素濃度を判定する。

【0024】以下実施例を用いて本発明を詳しく説明する。なお、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではなく、材料の組み合わせ、支持体等を変えることによって、多種多様なガス検知素子を製造できるが、本実施例では代表的な例を示す。

【0025】実施例1

図1は、本発明のガス検知素子を使用した光学式ガス検知装置の一実施例であって、透過光の吸収波長変化によりガスを検知する場合を示す。1はガス検知素子であり、多孔質材に本発明で示されたビフェニルジアミン誘導体を含む着色物質が含浸されている。2は発光素子であり、例えばキセノンランプとフィルターが使用される。3は受光素子であり、例えばフォトダイオードが利用される。この光学式ガス検知装置においては、ガス検知素子1は、発光素子2から受光素子3に至る光が透過する位置に配置されており、従って光の透過が十分行われるように構成されていなければならない。

【0026】以下さらに詳細な実施例について説明する。

実施例2

三角フラスコに0.0335gのN,N'-ジフェニル(1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン)をとり10mlのアセトンに溶解し、約0.01mol/lの溶液を調整した。この溶液中に多孔質ガラスを浸し、溶液を含浸させた。24時間含浸後多孔質ガラスをシャーレに取り出し、24時間風乾しアセトンを蒸発させ、ガス検知素子を得た。このように作製した色素含浸多孔質ガラスは無色透明であった。その吸収スペクトルを図2に21として示す。

【0027】このガス検知素子を用い、NO₂濃度10ppmの乾燥空気にさらしたところ、色素含浸多孔質ガラスは無色透明からレモンイエローに変化し、図2に22として示すようなスペクトル変化がみられた。この変化は非可逆であった。さらにNO₂濃度を100ppb~100ppmの範囲で変化させても、強度が異なるだけで同様のスペクトル変化が見られた。

【0028】このように作製したガス検知素子について、発光素子として950nmの赤外LEDを用い、受光素子として900nm~1000nmに感度のあるフォトダイオードを用いて、図1に示す方式の光学式ガス検知装置によって出力変化を測定したところ、二酸化窒素濃度100ppb~100ppmの雰囲気中ではNO₂に曝していない参照試料と違った出力が得られた。

【0029】実施例3

実施例2と同様にして作製したガス検知素子を、NO₂濃度10ppbの空気にさらしたところ図2に23として示すようなスペクトル変化がみられた。この変化は非可逆であった。

【0030】このように作製したガス検知素子について、発光素子として950nmの赤外LEDを用い、受光素子として900nm~1000nmに感度のあるフォトダイオードを用いて、図1に示す方式の光学式ガス検知装置によって出力変化を測定したところ、二酸化窒素濃度10ppb~40ppbの雰囲気中ではNO₂に曝していない参照試料と違った出力が得られた。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のガス検知素子、ガス検知方法およびガス検知装置を用いることにより、例えば二酸化窒素ガスに曝することで吸収が現れる波長での吸収変化があらかじめ既知の濃度の二酸化窒素ガスで測定しておけば、それに照らしあわせるなどの方法で未知の雰囲気中の二酸化窒素ガス濃度を測定することが簡便に安全にできる。

【0032】また、本発明によれば検知しようとするガス中においたガス検知素子の着色状態をみるだけでNO₂ガスのおおよその濃度を検知することが可能で、特殊な測定装置や器具を用いる必要が無く、簡便に、場所を選ばずNO₂ガス濃度を知ることができる。

【図面の簡単な説明】

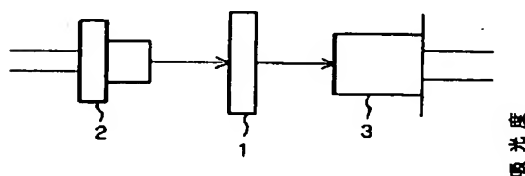
【図1】本発明の光学式二酸化窒素ガス検知装置の一例を示す構成説明図である。

【図2】本発明に係るビフェニルジアミン誘導体としてN,N'-ジフェニル(1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン)を用いた場合の二酸化窒素ガス暴露前後のスペクトル変化の一例を示す特性図である。

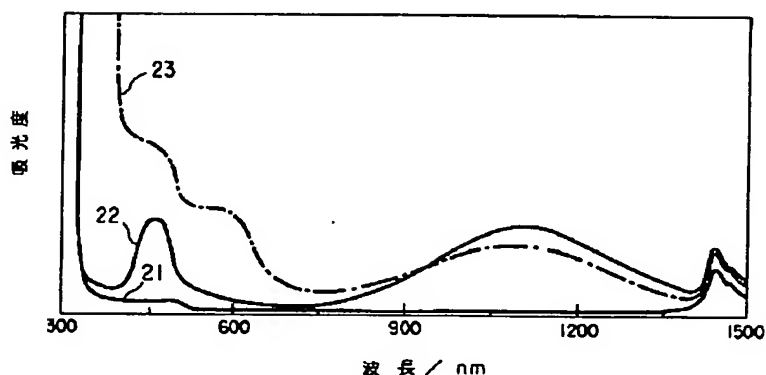
【符号の説明】

1…ガス検知素子、2…発光素子、3…受光素子。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 林 孝好

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 大山 孝

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内